

* NOTICES *

JP 3072832

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The photo-electric-translation object characterized by becoming a substrate from aluminum, Ag, or Cu at least, and having the smooth metal layer whose surface irregularity is 1000A or less, the ZnO layer in which it had many crevices of the shape of a crater detailed on a front face, and the front face is cloudy, a photo-electric-translation layer, and an incident-light side transparent conductive layer in this order.

[Claim 2] The aforementioned ZnO layer is a photo-electric-translation object according to claim 1 characterized by having the field which formed the substrate temperature at the time of membrane formation at temperature higher than 200 degrees C, and the field which formed the substrate temperature at the time of membrane formation at low temperature rather than 200 degrees C.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3072832号
(P3072832)

(45)発行日 平成12年8月7日(2000.8.7)

(24)登録日 平成12年6月2日(2000.6.2)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

M

請求項の数 2 (全 22 頁)

(21)出願番号 特願平9-146584
(62)分割の表示 特願平4-20052の分割
(22)出願日 平成4年2月5日(1992.2.5)

(65)公開番号 特開平10-65197
(43)公開日 平成10年3月6日(1998.3.6)
審査請求日 平成9年6月4日(1997.6.4)

(73)特許権者 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)発明者 遠山 上
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 中川 克己
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
ノン株式会社内
(74)代理人 100090538
弁理士 西山 恵三 (外2名)

審査官 山下 崇

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電変換体

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、少なくともAl、Ag、Cuのいずれかからなり、表面の凹凸が1000Å以下である平滑な金属層と、表面に微細なクレーター状の凹部を多数有し表面が白濁しているZnO層と、光電変換層と、入射光側透明導電層と、をこの順に有することを特徴とする光電変換体。

【請求項2】 前記ZnO層は、成膜時の基板温度を200℃よりも高い温度で成膜した領域と、成膜時の基板温度を200℃よりも低い温度で成膜した領域と、を有することを特徴とする請求項1記載の光電変換体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高性能で信頼性が高く、しかも量産が容易な光起電力素子に関するものであ

2

る。

【0002】

【従来の技術】人類のこれからのエネルギー源として、その使用の結果発生する二酸化炭素の為に地球の温暖化をもたらすと言われる石油や石炭等の化石燃料、不測の事故により、さらには正常な運転時に於いてすら放射線の危険が皆無とは言えない原子力に全面的に依存していくことは問題が多い。それに対して太陽をエネルギー源とする太陽電池は、地球環境に対する影響がきわめて少ないので、一層の普及が期待されている。しかし現状に於いては、本格的な普及を妨げているいくつかの問題点がある。

【0003】従来太陽光発電用としては、単結晶または多結晶のシリコンが多く用いられてきた。しかしこれらの光起電力素子の一例としての太陽電池は結晶の成長に

多くのエネルギーと時間を要し、またその後も複雑な工程が必要となるため量産効果があがりにくく、低価格での提供が困難であった。一方アモルファスシリコン（以下a-Siと記載）や、CdS・CuInSe₂などの化合物半導体を用いた、いわゆる薄膜半導体光起電力素子が盛んに研究、開発されてきた。これらの光起電力素子では、ガラスやステンレススティールなどの安価な基板上に必要なだけの半導体層を形成すればよく、その製造工程も比較的簡単であり、低価格化できる、可能性を持っている。しかし薄膜半導体光起電力素子は、その交換効率が結晶シリコン光起電力素子に比べて低く、しかも長期の使用に対する信頼性に不安がある為これまで本格的に使用されてこなかった。そこで薄膜半導体光起電力素子の性能を改善する為、様々な工夫がなされている。

【0004】その一つが光の反射率を高めた層を用いることにより半導体層で吸収されなかった光を、再び半導体層に戻し入射光を有効に利用する為の裏面反射層である。その為、透明な基板の基板側から光を入射させる場合には、半導体の表面に形成する電極を銀（Ag）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）など反射率の高い金属で形成するとよい。また半導体層の表面から光を入射させる場合には、同様の金属の層を基板上に形成した後半導体層を形成するとよい。また金属層と半導体層の間に適当な光学的性質を持った透明層を介在させると、多重干渉効果によりさらに反射率を高めることができる。図4（a）はシリコンと各種金属の間に透明層を有しない場合であり、図4（b）は、シリコンと各種金属の間に透明層として酸化亜鉛（ZnO）を介在させた場合の、反射率の向上を示すシミュレーションの結果である。

【0005】このような透明層を用いることは光起電力素子の信頼性を高める上で効果がある。特公昭60-41878号公報には透明層を用いることにより半導体と金属層が合金化することを防止できるとの記載がある。また米国特許4,532,372及び4,598,306には、適度な抵抗を持った透明層を用いることにより万が一半導体層に短絡箇所が発生しても電極間に過剰な電流が流れるのを防止できるとの記載がある。

【0006】また光起電力素子の交換効率を高める為の別の工夫として、光起電力素子の表面または/及び裏面反射層との界面を微細な凹凸状とする（テクスチャー構造）方法がある。このような構成とすることにより、光起電力素子の表面または/及び裏面反射層との界面で光が散乱され、更に半導体の内部に閉じこめられ、（光トラップ効果）半導体中で有効に吸収できる様になる。基板が透明な場合には、基板上の酸化錫（SnO₂）などの透明電極の表面を凹凸構造にすると良い。また半導体の表面から光を入射する場合には、裏面反射層に用いる金属層の表面を凹凸構造とすればよい。M. Hiras

aka, K. Suzuki, K. Nakatani, M. Asano, M. Yano, H. OkaniwaはAlを基板温度や堆積速度を調整して堆積することにより裏面反射層用凹凸構造が得られることを示している。（Solar Cell Materials 20（1990）pp99-110）このような凹凸構造の裏面反射層を用いたことによる入射光の吸収の増加の例を図5に示す。ここで曲線（a）は、金属層として平滑なAgを用いたa-Si太陽電池の分光感度、曲線（b）は、凹凸構造のAgを用いた場合の分光感度を示す。

【0007】さらに金属層と透明層との2層からなる裏面反射層の考え方と、凹凸構造の考え方を組み合わせることもできる。米国特許4,419,533には金属層の表面がテクスチャー構造を持ち、且つその上に透明層が形成された裏面反射層の考え方が開示されている。この様な組み合わせにより太陽電池の交換効率は著しく向上することが期待される。しかしながら本発明者等の知見によれば、実際にはあらかじめ期待されたほどの効果が得られないことが多かった。また半導体の堆積条件によっては、透明層が設けられているにも拘らず、形成された太陽電池の高温高湿下での使用に対する十分な信頼性が得られないことがあった。この為薄膜太陽電池は低価格にて生産できる可能性がありながら、太陽光発電用には本格的に普及するに至っていなかった。

【0008】〔発明の目的〕本発明はこの様な現状に鑑みなされた物であって、改良された裏面反射層を用いることにより、交換効率が高くしかも信頼性の高い光起電力素子を提供することを目的とする。

【0009】

〔発明が解決しようとする課題〕本発明者等は、従来の裏面反射層には次のような問題点があることを見いだした。

【0010】（1）金属層の凹凸化に伴う反射率の低下
金属層を凹凸構造にすると表面で反射される光は様々な方向に乱反射される。しかしこの点を考慮し、あらゆる方向に反射された光を集められる積分球を備えた反射率測定装置を用いて測定しても、凹凸とされた金属層は平滑な金属に比べ、反射率がかなり低下する傾向がある。特にAlやCuの場合にはその傾向が著しい。このため半導体層を通過してきた光を有効に反射し半導体に送り返すことができない。この結果、光起電力素子の交換効率が期待したほど高くない。

【0011】（2）透明層表面への金属の拡散
裏面反射層の上に半導体層を堆積する際には、通常200度以上の基板温度とされる。この様な温度では金属原子が透明層を貫通して透明層の表面まで拡散し得る。このように金属が直接半導体層と接触した場合透明層の機能が不十分となり信頼性の低下を招くものと思われる。

【0012】（3）半導体層への金属の拡散

透明層を形成する際、下地の金属層が一部分で露出して
しまう場合がある。特に金属層の凹凸構造の凹凸を大き
くし、透明層を薄くした場合にはこの現象が顕著であ
る。この上に半導体層を堆積した場合、前述金属層の露
出部分より金属原子が半導体層に拡散し、半導体接合の
特性に影響を及ぼす。

【0013】(4) 後工程での問題

半導体層にはピンホール等の欠陥箇所がある為、この様
な欠陥箇所を介して半導体層表面の電極と透明層が直接
接触し得る。透明層が適度な抵抗を持っていないと、こ
の部分で過剰な電流が流れるのを防止できない。

【0014】また前述(3)の様な金属層の露出部分があ
ると半導体のピンホール等の欠陥箇所を介して、上部
電極と背面電極が接触し得る。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこれらの問
題点の検討の結果、以下に説明する本発明の基本概念を
想起するに至ったものである。

【0016】本発明は、基板と、少なくともAl、A
g、Cuのいずれかからなり、表面の凹凸が1000Å
以下である平滑な金属層と、表面に微細なクレター状
の凹部を多数有し表面が白濁しているZnO層と、光電
変換層と、入射光側透明導電層と、をこの順に有するこ
とを特徴とする光電変換体である。

【0017】本発明による光起電力素子の構造の一例を
図1に示す。101は導電性の基板である。その表面に
反射率の高い金属の層102が形成されている。もし基
板自身が十分反射率の高い材料でできている場合は、金
属層102は省略されても良い。

【0018】ここで少なくとも金属層102の表面は金
属が持つ固有の反射率をそこなわない程度、すなわち凹
凸が1000Å以下の平滑な面である。その上に、透明
層103が形成されている。透明層103は、光電変換
層を透過してきた光に対して透明で適度な電気抵抗を持
ち、凹凸構造を取る。透明層が複数の層領域をとる場
合、(図2では第1層領域103a、第2層領域103
bの2層から成る例を示してある。)第1層領域103
aの表面が凹凸500Å-20000Å、凹凸の間隔が
3000Å-20000Åの凹凸構造を取り、その上に
形成される。第2層領域103bの電気特性は、第1層
領域103aに比べて比抵抗のかなり高いものでもかま
わない。ただし、この際には、第2層領域103bの厚
みをできるだけ薄くして太陽電池の単位面積あたりの抵
抗値を下げてやる必要がある。また透明層が複数の層領
域を取る場合(図3では第1層領域103c、第2層領
域103dの2層から成る例を示してある。)で第1層
領域103cの入光面の凹凸ピッチが3000Å以下の
平滑な面で、適度な電気抵抗を持ち、後述する第2層領
域103dの表面凹凸形成時に酸またはアルカリまたは
塩水溶液を使用する際は、それら水溶液に対して第2層

領域103dより浸食されにくい第1層領域103cを
使用する。第2層領域103dの表面の凹凸ピッチが3
000Å-20000Å凹凸の高さが500Å-200
00Åの凹凸構造と光の透過特性および電気的特性は第
1層領域と同様であってもよい。

【0019】また該透明層は後工程で使用するエッチャ
ントなどに対する耐薬品性がある。この上に半導体接合
104がある。ここでは半導体接合としてpin型のa
-Si光起電力素子を用いた例を示す。即ち105はn
型a-Si、106はi型a-Si、107はp型a-
Siである。半導体接合104が薄い場合には、図1、
図2、図3に示すように、半導体接合全体が、透明層1
03と同様の凹凸構造を示すことが多い。108は表面
の透明電極である。その上に櫛型の集積電極109が設
けられている。この様な構造を取ることにより次のよう
な効果を生じる。

【0020】(1) 金属層102(または基板101自
身)の表面が平滑である為、金属面での光の反射率が高
まる。しかも透明層103(および半導体接合104)
の表面が凹凸構造を持っていることにより、透明層との
界面において入射光の位相が凹部と凸部のずれによる散
乱より半導体接合104内部での光トラップ効果が生じ
る。その為入射した光が効果的に吸収され、光起電力素
子の交換効率が向上する。

【0021】(2) 金属層102(または基板101自
身)の表面が平滑である為、透明層103との接触面積
が減少し、透明層103への金属原子の拡散等の反応が
起こりにくくなる。

【0022】透明層103が適度な抵抗を持っている
為、たとえ光電変換層104に欠陥を生じて過剰な電
流が流れない。また透明層103が耐薬品性を持っている
ので後工程に於いても裏面反射層がダメージを受けに
くい。

【0023】(3) 第1層領域103aの表面を凹凸構
造とする際、たとえ金属層102の一部分が露出する様
な場合でも、再度第2層領域103bによって被覆され
る為、上部電極と金属層102が接触する確率は極端に
減少し、光起電力素子の信頼性が著しく向上する。

【0024】(4) また、平滑な金属層に平滑な第1層
領域103cが堆積される為金属層に凹凸構造を設ける
時に発生することのある金属層102の一部露出の頻度
が極端に低減され、金属層102から半導体層104へ
の金属原子の拡散が防止できる。

【0025】(5) また、平滑な金属層102に平滑な
第1層領域103cが堆積される為、金属層に凹凸構造
を設ける時に発生することのある金属層の一部露出の頻
度が極端に低減され、上部電極と金属層の接触がほとん
どない信頼性の高い太陽電池が得られる。

【0026】本発明の効果を示す為の実験について説明
する。

【0027】(実験1) 5×5 cmのステンレス板(SUS430)上にDCマグネトロンスパッタ法にてAlを1500Å堆積した。この時の基板温度を室温とした。その上にDCマグネトロンスパッタ法にてZnOを4000Å堆積した。このときの基板温度を250度とした。SEM観察によると、Alの表面は平滑であり光沢があったが、ZnOの表面は、直径4000-6000Å程度のクレーター状の凹部が密集しており白濁していた。この段階で波長6000-9000Åの範囲での光の反射率を求めた。こうして形成した裏面反射層の上にグロー放電分解法にて、SiH₄、PH₃を原料ガスとしてn型a-Si層を200Å、SiH₄を原料ガスとしてi型a-Si層を4000Å、SiH₄、BF₃、H₂を原料ガスとしてp型微結晶(μc)Si層を100Å堆積し半導体接合とした。(尚SiH₄などのグロー放電分解法によるa-Si中には、10%程度の水素(H)が含まれる為、一般にはa-Si:Hと表記されるが、本説明中では単なるa-Siと表記するものとする。)この上に透明電極として抵抗加熱蒸着法よりITO膜を650Å堆積した。さらにその上に銀ペーストで幅300ミクロンの集積電極を形成し試料1aとした。

【0028】次にAlの堆積時の基板温度を300度とした他は、試料1aと同様にして試料1bを得た。

【0029】次にZnOの堆積時の基板温度を室温とした他は、試料1aと同様にして試料1cを得た。

【0030】次にAl、ZnOを堆積しないステンレス基板を用いた他は、試料1aと同様にして試料1dを得た。

【0031】次にステンレス基板と同サイズの表面を凹凸ピッチ1000Å程度に研磨したAl基板を用い、Alの堆積を行わなかった他は、試料1aと同様にして使用1eを得た。

【0032】こうして得られた5種の試料をAM-1.5のソーラーシミュレーターの下で測定し、光電変換素子としての変換効率を評価した。結果を表1に示す。表1から次のことが解る。即ち

(1) どのような裏面反射層を用いても、裏面反射層を用いなかった場合に比べ、変換効率は向上する。

(2) 最も効率が高い裏面反射層はAl層が平滑面でZnO層が凹凸構造の場合であった。

(3) 基板として研磨したAlを用いた場合も平滑なAl層を形成したのと同等の効果がある。

【0033】(実験2) 実験1で、Alの代わりにAgを用い、集電電極を形成しなかった他は、試料1aと同様にして試料2aを得た。

【0034】Agの堆積時の基板温度として室温の代わりに350度とした他は試料2aと同様にして、試料2bを得た。

【0035】試料2aではAgの表面は平滑であった。

ただしZnOの表面が凹凸構造であるため裏面反射層全体としては、光沢がない。試料2bではAgの表面が凹凸構造を示していた。

【0036】表2に両試料のAM-1.5での変換効率の測定結果を示す。試料2bは著しく変換効率が低い。これは電流電圧特性から短絡が生じている為と考えられた。さらに両試料をSEMで観察すると、試料2bでは各所にスポット状の欠陥が観察され、さらにオージェ分析の結果よりこれらの箇所ではAgが表面まで拡散していることが解った。

【0037】(実験3) 堆積室のクリーニングを行うことなく長期にわたって膜堆積を行った堆積室にてa-Siの堆積を行った他は、実験1の試料1aと同様にして試料3aを得た。

【0038】ZnOの堆積にCuを0.5%含むZnOターゲットを用いた他は、試料3aと同様にして試料3bを得た。

【0039】表3に両試料AM1.5での変換効率の測定結果を示す。何れも試料1aより変換効率が低く短絡の影響が認められるが、試料3aでは顕著である。SEM観察によると、両試料ともa-Si層に多数のピンホールが観察された。また参考のため裏面反射層の表面に直接クロム(Cr)の電極を形成し、微小電流を流してZnOの抵抗率を評価したところ試料3aでは 5×10^{-2} (Ωcm)であり、試料3bでは 2×10^{-1} (Ωcm)であった。即ち試料3bでは、Cuの添加によりZnOの比抵抗が適度に高まりピンホールを流れる電流が抑制されたものと考えられる。

【0040】(実験4) ZnOの堆積にCuを0.5%含むZnOターゲットを用いた他は、実験1の試料1aの裏面反射層と同様にして試料4aを得た。試料1aの裏面反射層を試料4bとした。両試料を塩化鉄30%水溶液中に5分間漬けた。塩化鉄水溶液はITOのパターンニングに用いるエッチャントである。試料4aでは特に変化が認められなかったが、試料4bではZnOが著しく腐食していた。このことから、試料4aの裏面反射層を用いると、薄膜半導体にピンホール等の欠陥があっても後工程に於いてダメージを受けにくいと予想される。

【0041】(実験5) 実験1でi型a-Si層を堆積するに際し、放電電力を3倍に高めSiH₄の流量を1/3としたが、厚さは4000Åとなるよう堆積時間を調整した他は試料1aと同様にして試料5を得た。試料1aと試料5および、これらに用いた裏面反射層の表面形状をSEM観察したところ、次の様な知見が得られた。試料1aの表面は、裏面反射層の表面と同様に直径4000~6000Å程度のクレーター状の凹部が密集しており、クレーターの深さも殆んど同等であったのに対し、試料5の表面では、裏面反射層の凹部よりもさらに細かいピッチの隆起状の構造が発達し、明らかに裏面

反射層の構造とは異なる様相を示していた。

【0042】次いで試料5を試料1aと同等にソーラーシミュレーターの下で評価したところ、変換効率は8.2%と試料1aより低い値となった。この差は主として短絡光電流が低いことに起因しており、試料5の様に半導体層の表面形状が裏面反射層の表面と異なる構造を示している場合には光トラップ効果が不十分であることが分った。

【0043】(実験6) 5×5 cmのステンレス板(SUS430)上にDCマグネトロンスパッタ法にてAlを1500Å堆積した。この時の基板温度を室温とした。その上にDCマグネトロンスパッタ法にてZnOを4000Å堆積した。このときの基板温度を300度とした。SEM観察によると、Alの表面は凹凸ピッチ1000Å以下の平滑面であり光沢があったが、ZnOの表面は、直径4000-9000Å程度のクレーター状の凹部が密集しており白濁していた。

【0044】また凹凸の高さの差は2000-4000Å程度であった。さらにこの上にDCマグネトロンスパッタ法にてZnOを500Å堆積した。この時の基板温度を室温とした。SEM観察によると、第1層領域(基板温度300℃の時)と同様の凹凸構造が維持されていた。この段階で波長6000-9000Åの範囲での光の反射率を求めた。その後、実験1と同様に半導体接合、透明電極、集電電極を形成し試料6aとした。

【0045】次にAlの堆積時の基板温度を100℃とした他は、試料6aと同様にして試料6bを得た。

【0046】次に2層目のZnO(半導体層側)を堆積させなかった他は、試料6aと同様にして試料6cを得た。

【0047】次に1層目のZnOを基板温度300℃で4500Å堆積し、2層目のZnOを堆積させなかった他は、試料6aと同様にして試料6dを得た。

【0048】次に1層目ZnOを基板温度室温で4000Å堆積し、2層目のZnOを堆積させなかった他は試料6aと同様にして試料6eを得た。

【0049】次に1層目ZnOを基板温度室温で4500Å堆積し、2層目のZnOを堆積させなかった他は、試料6aと同様にして試料6fを得た。

【0050】次にステンレス基板と同サイズの表面を凹凸ピッチ1000Å程度に研磨したAl基板を用い、Alの堆積を行わなかった他は、試料6aと同様にして試料6gを得た。

【0051】また、有効な光トラップ効果を具現化する凹凸構造形成の段階で金属層の露出部分が発生し、この露出部分から半導体層への金属原子の拡散を第2層領域を設けることにより防止できる。またこの露出部と部分的にできた半導体中の短絡箇所を介して上部電極との間のリーク電流を第2層領域を設けることにより、そのひん度を極端に低減し、光起電力素子の信頼性の向上が

はかれる。

【0052】こうして得られた7種の試料をAM-1.5のソーラーシミュレーターの下で測定し、光起電力素子の一例として太陽電池の変換効率を評価した。結果を表4に示す。表4から次のことが解る。即ち、

(1) 平滑な金属層(凹凸が1000Å以下)と凹凸構造を持つ透明層を組み合わせた場合に(試料6a、6c、6d、6g)変換効率は向上した。

(2) 試料6a、6c、6d、6gで変換効率における差違はほとんど見られなかったが、透明層が1層の場合(6c、6d)、2層の場合(6a、6g)では、光起電力素子の歩留りがそれぞれ約70%、約95%となり、2層構成の方が明らかに信頼性が向上した(歩留りの基準は電流・電圧特性の測定から求めた単位面積(1cm²)あたりのシャント抵抗が200Ω以上の光起電力素子を合格とし、それ未満の場合は不合格とする)。

【0053】これは透明導電層に凹凸構造を形成する時に、1層では凹部が局所的に大きくなる場所が発生し、それによって一部分で金属層が露出し、光起電力素子を作成した場合にはその場所を介して電氣的短絡が生じたものと思われる。これに対して2層にした場合には、前記露出部分が第2層目によって有効に被覆され、電氣的短絡の発生率を低下させ、歩留りが向上したものと思われる。

【0054】(実験7) 実験6で、第1層目ZnOの膜厚を10000Åとし、その後、10%酢酸水溶液に基板を室温で1分間浸した他は、試料6aと同様にして試料7aを得た。

【0055】次に第1層ZnOの膜厚を25000Åとした他は、試料7aと同様にして試料7bを得た。

【0056】次に10%酢酸水溶液に基板を室温で浸す時間を90秒間とした他は、試料7bと同様にして試料7cを得た。次に10%酢酸水溶液に基板を室温で浸す時間を3分間とした他は、試料7bと同様にして試料7dを得た。

【0057】SEM観察によれば、酢酸水溶液の浸食作用によって第1層目ZnO透明導電膜の凹凸構造の凹凸が浸した時間に応じて大きくなった。

【0058】試料7a、7dでは、酢酸水溶液に浸した直後は、金属層の露出部分がSEMによって観察された所もあったが第2層目ZnO透明層を堆積することにより金属層露出部分は観察されなかった。表5に4種類の試料AM-1.5での変換効率の測定結果を示す。試料7a、7b、7cでは高い変換効率を得られたが試料7dでは高い変換効率は得られなかった。

【0059】(実験8) 実験6で透明層の堆積を全く行わなかった他は、試料6aと同様に試料8aを得た。

【0060】試料8aのAM-1.5での変換効率を測定した結果、変換効率は2.2%であった。そこで試料8aのa-Si層をマイクロオージェ分析した結果、ア

ルミニウム原子が検出された。

【0061】金属層と半導体層が直接接触すると金属原子が半導体層に拡散することが確認された。

【0062】(基板及び金属層) 基板としては各種の金属が用いられる。中でもステンレススチール板、亜鉛鋼板、アルミニウム板、銅板等は、価格が比較的安く好適である。これらの金属板は、一定の形状に切断して用いても良いし、板厚によっては長尺のシート状の形態で用いても良い。この場合にはコイル状に巻く事ができるので連続生産に適合性がよく、保管や輸送も容易になる。又用途によってはシリコン等の結晶基板、ガラスやセラミックスの板を用いる事もできる。基板の表面は研磨しても良いが、例えばブライトアニール処理されたステンレス板の様に仕上がりの良い場合にはそのまま用いても良い。

【0063】ステンレススチールや亜鉛鋼板の様にそのままでは光の反射率が低い基板やガラスやセラミックスの様にそのままでは導電性の低い材料からなる基板では、その上に銀やアルミニウム、銅の様な反射率の高い金属の層を設けることによって基板として使用可能となる。但し裏面反射層として用いる場合には、太陽光のスペクトルの内の短波長の成分は、既に半導体層に吸収されているので、それより長波長の光に対して反射率が高ければ十分である。どの波長以上で反射率が高ければ良いかは、用いる半導体の光吸収係数、膜厚に依存する。例えば厚さ4000Åのa-Siの場合には、この波長は約6000Åとなり、銅が好適に使用できる(図4参照)。

【0064】金属層の堆積には、抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法、メッキ法等が用いられる。成膜法の一例としてスパッタリング法の場合を説明する。図6にスパッタリング装置の一例を示す。401は堆積室であり、不図示の排気ポンプで真空排気できる。この内部に、不図示のガスポンプに接続されたガス導入管402より、アルゴン(Ar)等の不活性ガスが所定の流量導入され、排気弁403の開度を調整し堆積室401内は所定の圧力とされる。また基板404は内部にヒーター405が設けられたアノード406の表面に固定される。アノード406に対向してその表面にターゲット407が固定されたカソード電極408が設けられている。ターゲット407は堆積されるべき金属のブロックである。通常は純度99.9%乃至99.999%程度の純金属であるが、場合により特定の不純物を導入しても良い。カソード電極は電源409に接続されている。電源409により、ラジオ周波数(RF)や直流(DC)の高電圧を加え、カソード・アノード間にプラズマ410をたてる。このプラズマの作用によりターゲット407の金属原子が基板404上に堆積される。またカソード408の内部に磁石を設けプラズマの強度を高め

たマグネトロンスパッタリング装置では、堆積速度を高める事ができる。

【0065】(透明層及びその凹凸構造) 透明層としては、ZnOをはじめIn₂O₃、SnO₂、CdO、CdSnO₄、TiO等の酸化物がしばしば用いられる。

(ただしここで示した化合物の組成比は実態と必ずしも一致していない。) 各透明層の光の透過率は一般的には高いほど良いが、半導体に吸収される波長域の光に対しては、透明である必要はない。透明層はピンホールなどによる電流を抑制するためにはむしろ抵抗があった方がよい。一方この抵抗による直列抵抗損失が光起電力素子の交換効率に与える影響が無視できる範囲でなくてはならない。この様な観点から透明層の単位面積(1cm²)あたりの抵抗の範囲は好ましくは10⁻⁵~10Ω、更に好ましくは10⁻⁵~3Ω、最も好ましくは10⁻⁴~1Ωである。また透明層の膜厚は透明性の点からは薄いほどよいが、多重干渉の点からは500Å以上必要である。また表面の凹凸構造を取るためには平均的な膜厚として1000Å以上必要である。また信頼性の点からこれ以上の膜厚が必要な場合もある。複数の層領域からなる場合、第1層領域表面の凹凸構造を取るためには平均的な膜厚として1000Å以上必要である。

【0066】この第1層に凹凸構造を形成する手段は、金属層と接する層を堆積する時に温度を高めてやればよい。この場合には第1層形成温度T₁は、第1層形成に用いられる材料、装置等によって適宜変化するが、例えば、ZnOターゲット(純度99.9%)を用いたDCマグネトロンスパッタ法においては、T₁>200℃が好ましい。また、前述透明層に用いられる酸化物等の表面形状は、形成温度Tが高いほど凹凸構造が進むことから、第n層領域の形成温度をT_nとするとT₁とT_nの関係は、T₁>T_nとなる。

【0067】また別の凹凸構造の形成手段としては、第1層を堆積した後、その表面を酸またはアルカリまたは塩水溶液に浸す方法がある。浸す時間の長短により所望の凹凸構造が得られる。この時用いられる酸としては、酢酸、硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸等が、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アルミニウム等が、塩としては塩化鉄、塩化アルミニウム等がしばしば用いられる。

【0068】また別の凹凸構造の形成手段としては、第1層を堆積した後、その表面を逆スパッタリング等を用いて凹凸構造を採らせたい透明層をプラズマ、イオン等でたたく方法がある。凹凸構造形成手段は比較的簡便に行うことができ、バッチ式製法に適している。第2層領域以降の透明層は、第1層によって形成された凹凸構造をそこなわない程度の厚みでなければならず更に堆積される半導体層の厚みも考慮すると、500Å~3000Å、好ましくは500Å~2500Å、更に好ましくは500Å~2000Åである。

【0069】第2層領域以降で少なくとも1つの第n層領域の形成温度 T_n は、第1層領域の凹凸をできるだけ完全に被覆するためには平滑な面を作る条件が良くできるだけ低くすると良い。第n形成温度 T_n は、第n透明層形成に用いられる材料、装置等によって適宜変化するが、例えば、ZnOターゲット（純度99.9%）を用いたDCマグネトロンスパッタ法においては、 $T_n < 200^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0070】又、複数の層領域からなる別の例において、第1層の凹凸ピッチ3000Å以下を形成させる第1形成手段の一手段としては、第1形成温度 T_1 をできるだけ低くすると良い。第1形成温度 T_1 は、第1層形成に用いられる材料、装置等によって適宜変化するが、例えば、ZnOターゲット（純度99.9%）を用いたDCマグネトロンスパッタ法においては、 $T_1 < 200^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0071】第2形成手段以降の形成手段によって形成される透明層のうち凹凸構造を採る第n層領域は、凹凸構造を採るために平均的な膜厚として1000Å以上必要である。また、前記凹凸構造の一形成手段としては、第n形成温度 T_n を高くすると良い。第n形成温度 T_n は、第n層領域形成に用いられる材料、装置等によって適宜変化するが、例えば、ZnOターゲット（純度99.9%）を用いたDCマグネトロンスパッタ法においては、 $T_n > 200^\circ\text{C}$ が好ましい。また、前述透明層に用いられる酸化物等の表面形状は、形成温度 T が高いほど凹凸構造が進むことから、 T_1 と T_n の関係は、 $T_1 < T_n$ となる。

【0072】また別の凹凸構造の形成手段としては、第1層を堆積した後、その表面を酸またはアルカリまたは塩水溶液に浸す方法がある。浸す時間の長短により所望の凹凸構造が得られる。この時用いられる酸としては、酢酸、硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸等が、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アルミニウム等が、塩としては塩化鉄、塩化アルミニウム等がしばしば用いられる。

【0073】また別の凹凸構造の形成手段としては、第2層領域以降に形成される透明層のうち所望の凹凸構造を採らせたい透明層を堆積した後、その表面をスパッタリング等を用いて凹凸構造を採らせたい透明層をプラズマ、イオン等でたたく方法がある。この凹凸構造形成手段は比較的簡便に行うことができ、パッチ式製法に適している。

【0074】第2形成手段以降の形成手段によって形成される層領域のうち凹凸構造を採る第n層領域より上に堆積される透明層の総膜厚は、前記凹凸構造を損なわない程度の厚みでなければならず、半導体の厚みも考慮すれば、前記総膜厚は500Å～3000Å、好ましくは500Å～2500Å、更に好ましくは500Å～2000Åである。

【0075】透明層の堆積には、抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法、スプレーコート法等が用いられる。成膜法の一例としてスパッタリング法を説明する。この場合も図6に示したスパッタリング装置が使用できる。ただし酸化物ではターゲットとして酸化物そのものを用いる場合と、金属（Zn、Sn等）のターゲットを用いる場合がある。後者の場合では、堆積室にArと同時に酸素を流す必要がある（反応性スパッタリング法と呼ばれる）。

【0076】堆積条件、凹凸構造形成条件の一例を挙げる。表面を研磨した5cm×5cm厚さ1mmのステンレス板（sus430）を基板とした。直径6インチ純度99.9%のZnOターゲットを用い、ターゲット基板間の距離を5cmとして、Arを10sccm流しつつ、圧力を1.5mTorrに保ち、500Vの直流電圧を加えたところ、プラズマがたち1アンペアの電流が流れた。この状態で5分間放電を継続した。基板温度を、室温、100度、200度、300度と変えて試料14a、14b、14c、14dとした。表6にこれらの試料の外観、SEM観察の結果をまとめた。温度を高めるとZnOの表面の形態が変化する。白濁が起こった試料14c、14dでは表面にクレーター状の凹部が見られこれが白濁の原因と考えられる。次に複数の層領域からなり、第1層表面が凹凸構造からなる場合の堆積条件、凹凸構造形成条件の一例を挙げる。

【0077】前記圧力、直流電圧印加までは同様とし、15分間放電を継続した。基板温度を、室温、100度、200度、300度と変えて試料15a、15b、15c、15dとした。温度を高めるとZnOの表面の形態が変化する。白濁が起こった試料15c、15dでは表面にクレーター状の凹部が見られこれが白濁の原因と考えられる。更に基板温度200℃で作成した試料を10%酢酸水溶液に1分間、1.5分間浸した試料をそれぞれ15e、15fとし、表7にこれらの試料の外観であるSEM観察の結果をまとめた。

【0078】この様にして得られた試料15a～15fに再びスパッタリング法によって前述と同様の条件でZnOを堆積したところ15a～15fとほぼ同様の凹凸面を有する堆積膜が維持されていた。（ただし放電時間1.5分）。

【0079】更に複数の層領域からなり、第2層以降の少なくとも1つの層領域表面が凹凸構造からなる場合の堆積条件、凹凸構造形成条件の一例を挙げる。

【0080】前記圧力、直流電圧印加までは同様とし、この状態で1.5分間放電を継続した。基板温度は室温とした。

【0081】次に再び同様のスパッタリング法にて、第2層領域のZnOを堆積した。ただし放電時間は15分間、基板温度は室温、100℃、200℃、300℃と

15

変えて試料16a、16b、16c、16dとした。表8にこれらの試料の外観、SEM観察の結果をまとめた。

【0082】光閉じ込めが起こる理由としては、金属層自身が凹凸構造を取っている場合には金属層での光の散乱が考えられるが、金属層が平滑で透明層が凹凸構造を取る場合には、半導体の表面及び／又は透明層との界面に於て入射光の位相が凹部と凸部でずれる事による散乱が考えられる。ピッチとして好ましくは3000～20000Å程度、より好ましくは4000～15000Å、また高さの差として好ましくは500～20000Å、より好ましくは700～10000Åとなる。この観点から試料14c、14d、15c、15d、15e、15f、16c、16dではほぼ理想に近い凹凸構造が得られていると言える。また半導体の表面が透明層と同様な凹凸構造になると光の位相差による光の散乱が起こり易く光トラップの効果が高い。

【0083】また透明層の比抵抗を制御するためには適当な不純物を添加すると良い。本発明の透明層としては、前述したような導電性酸化物では比抵抗が低すぎる場合があり、又全体をより薄くするために不純物としてその添加により抵抗を適度に高める物が好ましい。例えばn型の半導体である透明層にアクセプター型の不純物（例えばZnOにCu、SnO₂にAl等）を適当量加えて真性化し抵抗を高めることができる。

【0084】なお、透明層が複数の層領域からなる場合には、それぞれの層領域に適当な不純物を導入してもよいが、少なくとも1つの層領域に不純物を導入し真性化すれば透明層全体として適度な抵抗を持たせることができる。

【0085】また真性化した透明層は一般に酸やアルカリに対してエッチングされにくくなるので、太陽電池製造の後工程において半導体層やITO層のパターンニング等に用いられる薬品に浸されにくくなり、また太陽電池を高湿高温環境下で長期に渡って使用する場合の耐久性が高まるメリットもある。

【0086】ただし、透明層の凹凸構造を形成するために酸、アルカリ、塩の溶液等によるエッチングを用いる場合には、透明層を真性化すると作業能率が低下するので望ましくない。この場合には不純物の導入によって真性化を行わずに形成した透明層をエッチング処理した後、さらに真性化を行った透明層を積層すれば透明層全体としては適度な抵抗を持ち、耐薬品性や耐久性が高い太陽電池とすることができる。透明膜へ不純物を添加するには実験3、実験4にて説明したように蒸発源やターゲットに所望の不純物を添加しても良いし、特にスパッタリング法ではターゲットの上に不純物を含む材料の小片を置いて良い。

【0087】

【発明の実施の形態】

16

（実施例1）本実施例においては、図1の断面模式図に示す構成のpin型a-Si（ただし金属層102は設けない）光起電力素子を作製した。表面を研磨した5×5cm厚さ1mmのAl板101に図6に示した装置にてCuを5%添加したZnOターゲットを用いて基板温度250度にて平均的な厚さが4000ÅのZnO層103を堆積した。ZnOの表面は凹凸構造となった。

【0088】ひき続き、該下部電極の形成された基板を市販の容量結合型高周波CVD装置（アルバック社製CHJ-3030）にセットした。排気ポンプにて、反応容器の排気管を介して、荒引き、高真空引き操作を行った。この時、基板の表面温度は250℃となるよう、温度制御機構により制御した。十分に排気が行われた時点で、ガス導入管よりSiH₄300sccm、SiF₄4sccm、PH₃/H₂（1%H₂希釈）55sccm、H₂40sccmを導入し、スロットバルブの開度を調整して、反応容器の内圧を1Torrに保持し、圧力が安定したところで、直ちに高周波電源より200Wの電力を投入した。プラズマは5分間持続させた。これにより、n型a-Si層105が透明層103上に形成された。再び排気をした後に、今度はガス導入管よりSiH₄300sccm、SiF₄4sccm、H₂40sccmを導入し、スロットバルブの開度を調整して、反応容器の内圧を1Torrに保持し、圧力が安定したところで、直ちに高周波電源より150Wの電力を投入し、プラズマは40分間持続させた。これによりi型a-Si層106がn型a-Si層105上に形成された。再び排気をした後に、今度はガス導入管よりSiH₄50sccm、BF₃/H₂（1%H₂希釈）50sccm、H₂500sccmを導入し、スロットバルブの開度を調整して、反応容器の内圧を1Torrに保持し、圧力が安定したところで、直ちに高周波電源より300Wの電力を投入した。プラズマは2分間持続させた。これによりp型μc-Si層107がi型a-Si層106上に形成された。次に試料を高周波CVD装置より取り出し、抵抗加熱真空蒸着装置にてITOを堆積した後、塩化鉄水溶液を含むペーストを印刷し、所望の透明電極108のパターンを形成した。更にAgペーストをスクリーン印刷して集電電極109を形成し太陽電池を完成した。この方法で10枚の試料を作成し、AM1.5（100mW/cm²）光照射下にて特性評価を行ったところ、光电変換効率で9.5±0.2%と優れた変換効率が再現性良く得られた。またこれらの太陽電池を、温度50度、湿度90%の環境下に1000時間放置した変換効率は9.2±0.5%とほとんど低下が認められなかった。

【0089】（実施例2）本実施例においては、図1の断面模式図に示す構成のpin型a-SiGe光起電力素子を作製した。表面を研磨した5×5cm厚さ1mmのステンレス板101にめっき法にて厚さ1500Åの

50

表面が平滑なCuの層102を形成した。次いでイオンブレーティング法にて、基板温度を350度として酸素雰囲気にてCuを1.0%含むZnをとばし、平均的な厚さが1ミクロンで、表面が凹凸構造であるZnO層を堆積した。

【0090】ひき続き、i層として、 Si_2H_6 を50 sccm、 GeH_4 を10 sccm、 H_2 を300 sccm導入し、反応容器の内圧を1 Torrに保持し、100 Wの電力を投入しプラズマを10分間持続させて堆積したa-SiGeを用いた以外は実施例1と同様にして10枚の試料を作成した。これらをAM1.5 (100 mW/cm²) 照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で8.5 ± 0.3%と優れた変換効率が再現性良く得られた。

【0091】(実施例3) 図7に示す装置を用いて連続的に裏面反射層の形成を行った。ここで基板送り出し室603には洗浄済みの幅350 mm、厚さ0.2 mm、長さ500 mのステンレスシートロール601がセットされている。ここからステンレスシート602は金属層堆積室604、透明層堆積室605を経て基板巻き取り室606に送られて行く。シート602は各々の堆積室にて基板ヒーター607、608にて所望の温度に加熱できるようにしている。堆積室604のターゲット609は純度99.99%のAlで、DCマグネトロンスパッタリングによりシート602上にAl層を堆積する。堆積室605のターゲット610は純度99.5% (ただし0.5%はCu) のZnOで、DCマグネトロンスパッタリングにより引き続きZnO層を堆積する。堆積速度、所望の膜厚の関係でターゲット610は4枚からなる。

【0092】この装置を用いて裏面反射層の形成を行った。シートの送り出し速度を毎分20 cmとし基板ヒーター608のみを用いてZnO堆積時の基板温度を250度となるよう調整した。Arを流して圧力を1.5 m Torrとし、各々のカソードに500 VのDC電圧を加えた。ターゲット609には6アンペア、ターゲット610には各4アンペアの電流が流れた。巻き取られたシートを調べたところAl層の厚さは1600 Å、ZnO層の厚さは平均3800 ÅでありZnO層の表面は白濁していた。

【0093】この上に図9に示す構造のa-Si/a-SiGeタンデム光起電力素子を形成した。ここで701は基板、702は金属層、703は透明層、704はボトムセル、708はトップセルである。さらに705、709はn型a-Si層、707、711はp型μc-Si、706はi型a-SiGe層、710はi型a-Si層である。これらの半導体層は、米国特許4,492,181に記載されている様なロール・ツー・ロール型成膜装置を用いて連続的に製造した。また712は透明電極であり図7の装置に類似のスパッタリング装

置で堆積した。713は集電電極である。透明電極パターンニング及び集電電極の形成を行った後シート602を切断した。こうして全工程を連続的に処理し、量産効果を挙げる事ができた。

【0094】この方法で100枚の試料を作成し、AM1.5 (100 mW/cm²) 照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で11.2 ± 0.2%と優れた変換効率が再現性良く得られた。またこれらの光電変換素子を温度50度、湿度90%の環境下に1000時間放置したが変換効率は10.8 ± 0.6%とほとんど劣化が認められなかった。又この方法で作成した別の100枚を、開放状態にてAM1.5相当の光に600時間照射したところ10.5 ± 0.3%と光による劣化も少なかった。これはタンデム構成をとることでより波長の長い光まで有効に吸収され、出力電圧がより高くなってきたためである。また照射下での半導体層の劣化を低くできたためである。こうして本発明の裏面反射層の効果と相まって変換効率が高く、信頼性の高い光起電力素子が得られた。

【0095】(実施例4) 表面を研磨したCu板を基板として用いた他は実施例1と同様の方法で裏面反射層を形成した。この基板とZnO層を堆積しなかった基板の上にスパッタリング法にてCuを0.2ミクロン、インジウム(In)を0.4ミクロン堆積した。次いでこの試料を石英ガラス製のベルジャーに移し400度に加熱しながらベルジャー内に水素で10%に希釈したセレン化水素(H_2Se)を流し、 CuInSe_2 (CIS)の薄膜を形成した。この上に再びスパッタリング法によりCdSの層を0.1ミクロン堆積した後250度でアニールしp/n接合を形成した。この上に実施例1と同様にして透明電極、集電電極を形成した。

【0096】この光起電力素子をAM1.5 (100 mW/cm²) 照射下にて特性評価を行ったところ、ZnO層のある光起電力素子では変換効率が9.5%と優れた変換効率が得られたのに対し、ZnOの無い光起電力素子では7.3%と特性が劣っており、本発明がa-Si以外の半導体に対しても効果があることがわかった。

【0097】(実施例5) 本実施例においては、図2の断面模式図に示す構成のpin型a-Si (ただし金属層102は設けない) 光起電力素子を作製した。表面を研磨した5×5 cm厚さ1 mmのAl板101に図6に示した装置にてZnOターゲットを用いて基板温度300度にて平均的な厚さが4000 ÅのZnO層103aを堆積した。ZnOの表面は凹凸構造となった。次に基板温度を室温まで下げた後、500 Åの厚さのZnO層103bを堆積した。

【0098】こうして得られた裏面反射層上に実施例1と同様にpin型a-Si半導体層104、透明電極108、集電電極109を形成し光起電力素子を完成し

19

た。この方法で10枚の試料を作成し、AM1.5 (100 mW/cm²) 光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で9.7±0.2%と優れた変換効率が再現性良く得られた。またこれらの光起電力素子を、温度50度、湿度90%の環境下に1000時間放置した変換効率は9.4±0.5%とほとんど低下が認められなかった。

【0099】(実施例6) 本実施例においては、図2の断面模式図に示す構成のpin型a-SiGe光起電力素子を作製した。表面を研磨した5×5 cm厚さ1 mmのステンレス板101にめっき法にて厚さ1500 Åの表面が平滑なCuの層102を形成した。次いでイオンブレーティング法にて、基板温度を350度として酸素雰囲気にてZnをとばし、平均的な厚さが1ミクロンで、表面が凹凸構造であるZnO層を堆積した。次に、この基板を10%酢酸水溶液に45秒間浸し、80℃の恒温槽で20分間乾燥した後、再び前述したイオンブレーティング法にて基板温度を室温とし700 ÅのZnO層を堆積した。

【0100】ひき続き、i層として、Si₂H₆を50 sccm、GeH₄を10 sccm、H₂を300 sccm導入し、反応容器の内圧を1 Torrに保持し、100 Wの電力を投入しプラズマを10分間持続させて堆積したa-SiGeを用いた以外は実施例1と同様にして10枚の試料を作成した。これらをAM1.5 (100 mW/cm²) 光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で8.7±0.3%と優れた変換効率が再現性良く得られた。

【0101】(実施例7) 図8に示す装置を用いて連続的に裏面反射層の形成を行った。ここで基板送り出し室603には洗浄済みの幅350 mm、厚さ0.2 mm、長さ500 mのステンレスシートロール601がセットされている。ここからステンレスシート602は金属層堆積室604、第1層堆積室605a、第2層領域堆積室605bを経て基板巻き取り室606に送られて行く。シート602は各々の堆積室にて基板ヒーター607、608a、608bにて所望の温度に加熱できるようになっている。堆積室604のターゲット609は純度99.99%のAlで、DCマグネトロンスパッタリングによりシート602上にAl層を堆積する。堆積室605a、605bのターゲット610a、610bは純度99.9%のZnOで、DCマグネトロンスパッタリングにより引き続きZnO層を堆積する。堆積速度、所望の膜厚の関係でターゲット610aは4枚からなり610bは1/2巾のものが1枚からなる。

【0102】この装置を用いて裏面反射層の形成を行った。シートの送り速度を毎分20 cmとし基板ヒーター608aのみを用いてZnO堆積時の基板温度を250度となるよう調整した。またヒーター608bは使用しなかった。Arを流して圧力を1.5 mTorrとし、

20

各々のカソードに500 VのDC電圧を加えた。ターゲット609には6アンペア、ターゲット610aには各4 A、ターゲット610bには2 Aの電流が流れた。巻き取られたシートを調べたところAl層の厚さは1600 Å、ZnO層の厚さは2層領域合わせて平均4300 ÅでありZnO層の表面は白濁していた。

【0103】この上に図10に示す構造のa-Si/a-SiGeタンデム光起電力素子を形成した。ここで701は基板、702は金属層、703は透明層、704はボトムセル、708はトップセルである。さらに703aは第1層のZnO、703bは第2層領域のZnO、705、709はn型a-Si層、707、711はp型μc-Si、706はi型a-SiGe層、710はi型a-Si層である。これらの半導体層は、米国特許4,492,181に記載されている様なロール・ツー・ロール型成膜装置を用いて連続的に製造した。また712は透明電極であり図8の装置に類似のスパッタリング装置で堆積した。713は集電電極である。透明電極のパターンニング及び集電電極の形成を行った後シート602を切断した。こうして全工程を連続的に処理し、量産効果を挙げる事ができた。

【0104】この方法で100枚の試料を作成し、AM1.5 (100 mW/cm²) 光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で11.5±0.2%と優れた変換効率が再現性良く得られた。またこれらの光起電力素子を温度50度、湿度90%の環境下に1000時間放置した変換効率は11.0±0.6%とほとんど劣化が認められなかった。又この方法で作成した別の100枚を、開放状態にてAM1.5相当の光に600時間照射したところ10.7±0.3%と光による劣化も少なかった。これはタンデム構成を取る事でより波長の長い光まで有効に吸収され、出力電圧がより高くできたためである。また光照射下での半導体層の劣化を低くできたためである。こうして本発明の裏面反射層の効果と相まって変換効率が高く、信頼性の高い光起電力素子が得られた。

【0105】(実施例8) 表面を研磨したCu板を基板として用いた他は実施例5と同様の方法で裏面反射層を形成した。この基板と第2層領域のZnO層を堆積しなかった基板の上にスパッタリング法にてCuを0.2ミクロン、インジウム(In)を0.4ミクロン堆積した。次いでこの試料を石英ガラス製のベルジャーに移し400度に加熱しながらベルジャー内に水素で10%に希釈したセレン化水素(H₂Se)を流し、CuInS₂(CIS)の薄膜を形成した。この上に再びスパッタリング法によりCdSの層を0.1ミクロン堆積した後250度でアニールしp/n接合を形成した。この上に実施例5と同様にして透明電極、集電電極を形成した。

【0106】この光起電力素子をAM1.5 (100 m

W/cm²) 光照射下にて特性評価を行ったところ、ZnO層が2層領域ある光起電力素子では変換効率が9.6%、1層の場合には9.5%とともに優れた変換効率を得られた。しかし、I-V特性を測定したところ、単位面積あたりのシャント抵抗が200Ω以下の光起電力素子は、2層領域の場合は4%、1層の場合は28%となり、2層領域の場合の方が高い信頼性が得られた。

【0107】また、有効な光トラップ効果を具現化する凹凸構造形成の段階で金属層の露出部分が発生し、この露出部分から半導体層への金属原子の拡散を第2層領域を設けることにより防止できる。またこの露出部と部分的にできた半導体中の短絡箇所を介して上部電極との間でのリーク電流を第2層領域を設けることにより、そのひん度を極端に低減し、光起電力素子の信頼性の向上がはかれる。

【0108】(実施例9) 本実施例においては、図3の断面模式図に示す構成のpin型a-Si(ただし金属層102は設けない)光起電力素子を作製した。表面を研磨した5×5cm厚さ1mmのAl板101に図6に示した装置にてZnOターゲットを用いて基板温度室温にて、1000Åの厚さのZnO層103cを堆積した。その上に基板温度300度にて平均的な厚さが3000ÅストロームのZnO層103dを堆積した。ZnOの表面は凹凸構造となった。

【0109】こうして得られた裏面反射層上に実施例1と同様にpin型a-Si半導体層104、透明電極108、集電電極109を形成し光起電力素子を完成した。この方法で10枚の試料を作成し、AM1.5(100mW/cm²)光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率が9.6±0.2%と優れた変換効率が再現性良く得られた。またこれらの太陽電池を、温度50度湿度90%の環境下に1000時間放置したが変換効率は9.3±0.5%とほとんど低下が認められなかった。

【0110】(実施例10) 本実施例においては、図3の断面模式図に示す構成のpin型a-SiGe光起電力素子を作製した。表面を研磨した5×5cm厚さ1mmのステレンス板101にめっき法にて厚さ1500Åの表面が平滑なCuの層102を形成した。次いでイオンブレーティング法にて、基板温度を室温として酸素雰囲気にてZnをとばし、厚さ800ÅのZnO層を堆積した。

【0111】次に再び前述したイオンブレーティング法にて基板温度250℃で、厚さが1ミクロンで、表面が凹凸構造であるZnO層を堆積した。

【0112】ひき続き、i層として、Si₂H₆を50sccm、GeH₄を10sccm、H₂を300sccm導入し、反応容器の内圧を1Torrに保持し、100Wの電力を投入しプラズマを10分間持続させて堆積し

たa-SiGeを用いた以外は実施例9と同様にして10枚の試料を作成した。これらをAM1.5(100mW/cm²)光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率が8.6±0.4%と優れた変換効率が再現性良く得られた。

【0113】(実施例11) 本実施例は、本発明の方法によって製造された光起電力素子の一例としての太陽電池をニッケルカドミウム蓄電池(以下NiCd電池と記す。)等の蓄電池と一体化することによって、極めて蓄電池の取扱いが容易になることを示すものである。

【0114】まず太陽電池を形成するための基板としてJISG3141相当の幅350mm、厚さ0.015mmの冷間圧延鋼板にニッケルメッキ(厚さ5ミクロン)を施したシートロール等を用意し、ステンレスロールシート601の代りに用いた以外は実施例3の方法と全く同様にしてa-Si/a-SiGeタンDEM光起電力素子を形成した、透明電極1521を58mm×100mmにパターンニングし、集電電極1513を形成した後、70mm×110mmに切断した。こうして作製した光起電力素子を電槽として用いた蓄電池を図11に示す。図11(a)は蓄電池の外部構造を示す。

【0115】ここで電槽1501の上にはすでに説明した様に光起電力素子が作り込まれている。内部で発生したガスの圧力に耐えうる様に丈夫な底板がとりつけられている。底板には光起電力素子が形成されておらず、この部分が負極端子となる。図11(b)は蓄電池の内部構造を示す。内部には負極板1504と正極板1505とがセパレータ1506によって仕切られて巻きこまれている。極板1504、1505はNiとCdの合金の焼結体であり、セパレータ1506はナイロン製の不織布であり苛性カリの電解液がしませてある。負極板1504は電槽1501に接続され、正極板1505は正極端子1502に接続される。さらに、電解液が漏れることがない様バックリング1508をかませた合成樹脂製の封口ふた1507で内部は封じられる。ただし急速充放電に伴う圧力の急上昇による事故を防止するため封口ふた1507には安全弁1509が設けられている。

【0116】さてここで、光起電力素子表面のグリッド電極1513にはリード線が取り付けられ逆流防止ダイオード1503を介して正極端子1502に接続されている。さらに、光起電力素子の表面を損傷から守るために電槽に円筒状の透明な熱収縮シートをかぶせた後、熱風で加熱し、正極端子1505及び電槽の底板を除いておいた。この様な接続をした場合の等価回路を図12に示す。ここで蓄電池本体1510は負極端子(電槽の底板)1501及び正極端子1502より外部の負荷1512に接続される。

【0117】ここで光起電力素子1511に光が当たると約1.6Vの光起電力を生じ、この電圧は蓄電池本体1510に加わる。蓄電池の電圧は最大でも約1.2Vで

23

あるため逆流防止ダイオード1503は順方向にバイアスされ光起電力素子1511から蓄電池1510に充電が行われる。

【0118】しかし、光起電力素子1511に光が当たっていないと逆流防止ダイオード1503は逆方向にバイアスされるため、蓄電池1510から無駄に電流が流れることはない。また、この電池を通常の充電器に入れて充電する場合にも逆流防止ダイオードの作用で、光起電力素子に無駄に電流が流れることもなく、通常の場合と同様にして充電することができる。こうして本実施例の光起電力素子蓄電池は放電後電池ケースから取り出して窓辺等の強い光の当る場所に放置しておくだけで、あるいは電池を使用する電気器具の電池ケースのふたが透明であれば、そのまま光により充電することができ、特別な充電器が不要なため特に屋外での使用に当って便利である。また急速に充電する必要がある場合は、従来通りの充電器で充電できる。しかも形状は自在で単1型電池、単2型電池、タンク型等から成り一般電池と全く同様にし、多くの電気機器に使用でき、外観もスマートである。

【0119】さて実際、この電池2個を懐中電灯に入れて使用し暗く使用できなくなった所で懐中電灯から取り出して日当りのよい窓辺に2本並べて立てて充電した。天気の良い日に1日充電した所で再び懐中電灯に入れた所、十分に充電されており、再び使用することができた。

【0120】(実施例12) 一般に人工衛星用の太陽電池としては、単位面積当りの出力が大きく放射線損傷の少ないInPなどの化合物結晶太陽電池が用いられる事が多い。しかし、この様な太陽電池は一般にウェハーをつなぎ合せて用いる事から、パネル上に固着せざるを得ない。しかし一方で人工衛星の打上げ時にはパネルの全体が小さくまとまっている必要がある事から多数のパネルの複雑な展開・折り畳み機構が必要であり、太陽電池の面積当りの出力が大きくと、全体として重量当り出力は低くならざるを得なかった。

【0121】本実施例は本発明の方法によって製造された光起電力素子の一例としての太陽電池を人工衛星の電源として用いることにより簡単な機構により大きな単位重量当り出力が得られる事を示すものである。

【0122】まず、光起電力素子を形成するための基板としてJIS2219相当の幅350mm厚さ0.15mmのアルミニウム板(銅、マンガン等を含む)のシートロールをステンレスシート601の代りに用いた他は実施例3の方法と全く同様にしてa-Si/a-SiGeタンデム光起電力素子を作製し、透明電極1512を105mm×320mmにパターンニングし、集電電極1513を形成した後切断した。さらに各光起電力素子の長辺の一端をグラインダーをかけて基板面を露出させた。次にこれらを直列接続した。これを図13に示す。

24

すなわち、光起電力素子1701と光起電力素子1702を約5mmの間隔を保ってポリスチレンフィルム、ポリイミド樹脂フィルム、セルローストリアセテート樹脂フィルム、3ふっ化エチレンフィルム樹脂等の絶縁フィルム1703で裏面から接続し、光起電力素子1701の集電電極1513と光起電力素子1702の基板の露出面1704との間を銅シート1705で銅インク、銀インク等により加熱圧着接続した。ここで銅シート1705と光起電力素子1701の基板との間でショートが起こるのを防ぐため、ポリイミド樹脂のフィルム1706をエッチ部にかけてある。さらにこの上から保護のため透明なマイラーフィルム1707を接着した。

【0123】こうして200枚の光起電力素子を直列接続し長さ20m余りのシート状光起電力素子の一例としての太陽電池とした。この光起電力素子は図14に示す様に構成される。ここで人工衛星の本体1901には回転自在のシャフト1902が取り付けられており、シャフト1902にはシート状光起電力素子1903、1904等が巻きつけられている。1903は光起電力素子が完全に展開した状態、1904は半ば巻きとられた状態を示す。なお、ここでシート状光起電力素子の先端で発生した電流は不図示の光起電力素子と同時に巻き取り可能なケーブルによって人工衛星本体に接続される。またシート状光起電力素子1903、1904及びケーブルは不図示の駆動系によって自在に展開巻き取りが可能である。

【0124】このシステムは次の様に使用される。まず人工衛星の打合時にはシート状光起電力素子1903、1904はすべて巻き取られた状態としておく。人工衛星が起動に乗った後、人工衛星を回転軸が太陽の方向を向く様にして、ゆるやかに自転させる。同時にシート状光起電力素子をゆっくりくり出すと、円心力によりシート状光起電力素子は放射状に展開して発電する。人工衛星の軌道の変更、姿勢の制御の軌道からの回収等を行う時はシート状光起電力素子をモーター等により巻きもどす。その後必要に応じて再度展開して発電が行える。この6枚のシート状光起電力素子からなるシステムでは出力が最大5KWで駆動系を合わせた全重量が約30Kgであり、重量当り出力の大きな発電システムが構築できる。

【0125】(実施例13) 本実施例は本発明の方法によって製造された光起電力素子を波形に整形し簡易な屋根材とした例である。実施例3の方法で製造した光起電力素子を長さ100mm、巾900mmに切断し、1枚1枚を波形にプレス整形した。長さ1800mm、巾900mmの塩化ビニール樹脂性のポリエステル樹脂性等の波型板に貼りつけた。光起電力素子相互の接続部の詳細を図15に示す。光起電力素子2001と光起電力素子2002は10mmの間隔を保って波型板2003に貼りつけてある。

25

【0126】光起電力素子2001のグリッド電極と光起電力素子2002の基板の露出部2004は銅シート2005で接続した。2006はショートを防ぐためのポリイミド樹脂シート、ポリビニルアルコール樹脂シート、ポリスチレンフィルム樹脂シート等の絶縁フィルムである。また屋根材として固定するための釘穴2007があらかじめ波型板2003にあけてある。ここでショートを防ぐため銅シート2005には大きめの穴2008があけてある。ただし釘穴は必要な直列接続部のみにあけるにとどめてある。この上からPVA樹脂層2009、フッ素樹脂層2010を重ねて圧着、加熱し、1体の屋根板として整形した。これを用いて屋根をふいた状態を図16に示す。(ここで1体に整形された屋根材2102は説明の簡略のために波形の数等が少なく描かれている。)ここで屋根材2102の光起電力素子単体2101は図15にその詳細を示した。直列接続部2103、2104で隣接する光起電力素子単体と接続されている。ここで直列接続部2103には釘穴が明けられており2104には明けられていない。また別の屋根材2105とは波形1個が重なり合う様重ねて固定される。屋根材2102の左端2106は光起電力素子が貼りつけられていない。また、波型板は透明であるため隣接の波型屋根材2105の上に重っても光はさえぎられない。またこの部分で屋根材2102の左端からの出力端子は、2102を2106に重ねる前にあらかじめ2105の右端の出力端子と接続された後、接続部を端子の絶縁性のため耐侵性の塗料等でシールしてかつ表に露出しない様にしておく。この様にして所望の枚数の屋根材をふくと同時に直列接続が完了する。

【0127】また場合により直列接続を行わない場合は、各々の光起電力素子の出力端子にケーブルを接続し、波形の下の部分2108にケーブルをはわせて外部に出力をとり出すこともできる。

【0128】この屋根材4枚を直列接続した物を8組並列にして南向き30°の傾斜の屋根をふいた所、盛夏の日中ほぼ5kwの出力が得られ一般家庭用の電力源として十分な出力が得られた。

【0129】(実施例14)本実施例は、自動車の換気ファンの駆動、蓄電池の放電防止等の目的で用いられる自動車用光起電力素子である。最近自動車用の光起電力素子が実用化されはじめているが、自動車のデザインを損わない様、サンルーフや高速走行安定用整流板等のスペースに設置されている。しかし一般仕様の車には何々適当なスペースがない。すなわち日照を受けやすい点からはボンネットや天井が良いが、デザイン上問題があり、また車の前後、側面は接触等による損傷を受け易い。その中で車のリアクォータービラーは、適度な面積が取れ、損傷も受けにくく、かくデザイン上も難点が少ない。

【0130】本実施例は、シート状金属基板から構成さ

26

れる光起電力素子である特徴を生かしてリアクォータービラーに設置するボディと1体感のある曲面状のフォルムを持った自動車用光起電力素子を作りうることを示すものである。

【0131】実施例12と同様にして光起電力素子を作製し、車のデザインに合わせて透明電極のパターンニング、集電々極の形成、切断を行って単体の光起電力片を作った。

【0132】こうしてできたものを実施例13の方法で直列接続した。ここでは電圧12Vの蓄電池を持つ自動車用として図17に10枚の光起電力素子の一例としての太陽電池片からなる例を示す。ここで支柱上部に位置する光起電力素子片は2201巾がとれないため長さが長く、支柱下部に位置する光起電力素子片2202は巾が広いので短くし、各光起電力素子片の面積がほぼそろう様にしている。さらに長さの長い光起電力素子片ほど集電々極2203の密度を高くして透明電極の抵抗ロスを十分抑えられる様にしている。

【0133】またデザイン上、光起電力素子の色は重要な要素であるが、車の他の部分の色とマッチする様、透明電極の厚さを調整することができる。すなわち透明電極としてITOを用いた場合一般的には厚さ650Åとするが、この場合はほぼ紫色の外観を呈する。これを薄くし、透明電極の厚さを450Å~500Åにすると黄緑を呈し、500Å~600Åにすると茶色味が強まる。さらに、600Å~700Åの厚さにすると紫色の外観、700Å~800Åにすると青味が強まる色彩となり適当な色合に調整することが出来る。ただしITOの厚さが標準からはずれると光起電力素子の出力はやや低下するが、タンデムセルの場合、ITOをうすくした場合には、光の波長が短波長側にずれるのでトップセルをうすめに設定し、ITOを厚くした場合には逆にトップセルを厚めに設定し、トップセルとボトムセルの分光感度のバランスを調整することで効率の低下を最小限に抑えられる。

【0134】本実施例の自動車用光起電力素子モジュール2302を図18に示す4ドアセダン車2301(塗装色ブルー)内左右のリアクォータービラーに取り付けた。(図17には左側用を示してある。)これをさらに図19にその概略を示した回路に組んだ。ここで左側光起電力素子2401と右側光起電力素子2402は各々逆流防止ダイオード2403、2404を介して蓄電池2405に接続されている。また日射が強く車内の温度が高い時には、換気ファン2406が回る様になっている。この動作を行うため左右の光起電力素子から出力電流を検知する電流センサ2409、2410からの信号の少くとも一方がhighの時であって、かつ感温センサ2408からの信号がhighである時に限って換気ファン2406のスイッチ2407がonとなる。

【0135】この様にして光起電力素子モジュールを設

けた所、盛夏の晴天時に従来80℃以上に上っていた室温を30℃程度引き下げることが可能となり、かつ厳冬期に、1週間以上放置しておいても蓄電池があがることなく、また積雪後もリアクォータービラー上は*

* 積雪が日射後すぐ融けるためただちに充電可能となるので、積雪の多い地方でも支障がなかった。

【0136】

【表1】

表 1

試料	基板	金膜層	透明層	変換効率
1a	ステンレス板 (SUS430)	Al (1500 Å) 平滑面	ZnO (4000 Å) テクスチャー構造	9.8 %
1b	ステンレス板	Al テクスチャー構造	ZnO	8.0 %
1c	ステンレス板	Al 平滑面	ZnO 平滑面	8.2 %
1d	ステンレス板	-----	-----	6.7 %
1e	アルミニウム板	-----	ZnO テクスチャー構造	9.6 %

【0137】

※ ※【表2】

表 2

試料	基板	金膜層	透明層	変換効率
2a	ステンレス板 (SUS430)	銀 平滑面	ZnO テクスチャー構造	10.0 %
2b	ステンレス板	銀 テクスチャー構造	ZnO テクスチャー構造	2.7 %

【0138】

☆ ☆【表3】

表 3

試料	基板	金膜層	透明層	変換効率
3a	ステンレス板 (SUS430)	Al (1500 Å) 平滑面	ZnO (ノンドープ) テクスチャー構造	1.5 %
3b	ステンレス板	Al 平滑面	ZnO (Cu ドープ) テクスチャー構造	7.4 %

【0139】

【表4】

表 4

試料	基板	金口層	透 明 層		変換効率
			第1層領域	第2層領域	
6a	ステンレス板 (SUS430)	Al (1500 Å) 凹凸1000 Å	ZnO (4000 Å) ピッチ 4000~6000 Å 高 さ 2000~4000 Å	ZnO (500 Å)	10.0 %
6b	"	Al (1500 Å) 凹凸20000 Å	"	"	8.5 %
6c	"	Al (1500 Å) 凹凸1000 Å	"	————	9.7 %
6d	"	"	ZnO (4500 Å) ピッチ 4000~6000 Å 高 さ 2000~4000 Å	————	9.6 %
6e	"	"	ZnO (4000 Å) ピッチ 2500 Å以下 高 さ 500 Å以下	————	8.2 %
6f	"	"	ZnO (4500 Å) ピッチ 2500 Å以下 高 さ 500 Å以下	————	8.0 %
6g	アルミニウム	————	ZnO (4000 Å) ピッチ 4000~6000 Å 高 さ 2000~4000 Å	ZnO (500 Å)	9.8 %

【0140】

* * 【表5】

表 5

試料	基板	金口層	透 明 層		変換効率
			第1層領域	第2層領域	
7a	ステンレス板 (SUS403)	Al (1500 Å) 凹凸1000 Å	ZnO (10000 Å) ピッチ 6000~10000 Å 高 さ 3000~8000 Å	ZnO (500 Å)	9.9 %
7b	"	"	ZnO (25000 Å) ピッチ 6000~10000 Å 高 さ 3000~8000 Å	"	9.7 %
7c	"	"	ZnO (25000 Å) ピッチ 8000~14000 Å 高 さ 5000~10000 Å	"	9.4 %
7d	"	"	ZnO (25000 Å) ピッチ 18000~28000 Å 高 さ 8000~15000 Å	"	8.6 %

【0141】

※ ※ 【表6】

表 6

試料	基板温度	外観	SEM観察
14a	室温	やや白色みを帯びる。光沢面	ピッチ1000 Å程度の凹凸
14b	100度	透明。光沢面	ピッチ1500 Å程度の凹凸
14c	200度	白濁	ピッチ3000~7000 Å程度の凹凸
14d	300度	白濁	ピッチ4000~9000 Å程度の凹凸

【0142】

【表7】

試料	基板温度	外観	SEM観察
15a	室温	やや白色味を帯びる。光沢面	ピッチ1000Å程度の凹凸
15b	100度	透明。光沢面	ピッチ1500Å程度の凹凸
15c	200度	白濁	ピッチ3000～7000Å程度の凹凸 高さ1500～3000Å
15d	300度	白濁	ピッチ4000～8000Å程度の凹凸 高さ1500～4000Å
15e	200度 10%酸素流量1分間	白濁	ピッチ6000～10000Å 高さ3000～8000Å
15f	200度 10%酸素流量1.5分間	白濁	ピッチ9000～14000Å 高さ5000～10000Å

【0143】

* * 【表8】

表 8

試料	基板温度	外観	SEM観察
16a	室温	やや白色味を帯びる。光沢面	ピッチ1000Å程度の凹凸
16b	100度	透明。光沢面	ピッチ1500Å程度の凹凸
16c	200度	白濁	ピッチ3000～7000Å程度の凹凸 高さ1500～3000Å
16d	300度	白濁	ピッチ4000～8000Å程度の凹凸 高さ2000～4000Å

【0144】

【発明の効果】本発明の裏面反射層を用いる事により、光の反射率が高くなり、光が半導体中に有効に閉じこめられるため、半導体への光の吸収が増加し、変換効率が高い光起電力素子が得られる。また金属原子が半導体膜中に拡散しにくくなり、さらに半導体中に部分的な短絡箇所があっても適度な電気抵抗によってリーク電流が抑えられ、また耐薬品性が高まるため後工程で新たに欠陥を生じる恐れも少なく、信頼性の高い光起電力素子が得られる。更にこの様な裏面反射層はロール・ツー・ロール法等の量産性に富む方法の一環として製造できる。このように本発明は光起電力素子の普及に大いに寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光起電力素子の実施例の断面構造を示す図で透明層が一層の場合。

【図2】本発明の光起電力素子の実施例の断面構造を示す図で第一層領域が凹凸構造の場合。

【図3】本発明の光起電力素子の実施例の断面構造を示す図で第二層領域が凹凸構造の場合。

【図4】シリコンと金属の界面での反射率に対するZnOの効果を示す図。(a) ZnOが無い場合、(b) ZnOがある場合。

【図5】凹凸構造による光起電力素子の分光感度の改善を示す図。

30 【図6】本発明の裏面反射層を製造するに好適なスパッタリング装置の構造を示す図。

【図7】本発明の透明層が一層の裏面反射層を製造するのに好適なスパッタリング装置の構造を示す図。

【図8】本発明の第一層領域が凹凸構造の場合の裏面反射層を製造するのに好適なスパッタリング装置の構造を示す図。

【図9】本発明の太陽電池の別の実施例で透明層が一層領域の場合の断面構造を示す図。

40 【図10】本発明の太陽電池の別の実施例で第一層領域が凹凸構造の場合の断面構造を示す図。

【図11】本発明の光起電力素子を蓄電池に用いた図及び断面図。

【図12】本発明の光起電力素子を用いた蓄電池使用例の等価回路。

【図13】本発明の光起電力素子を用いた衛星用電池の接続部。

【図14】本発明の光起電力素子を用いた衛星の図。

【図15】本発明の光起電力素子を用いた波型屋根材の拡大図。

50 【図16】本発明の光起電力素子を用いた波型屋根材。

【図17】本発明の光起電力素子を用いた面積を变るこ
とにより集電電極密度が異なるモジュールの実施例の
図。

【図18】本発明の光起電力素子を用いた自動車の図。

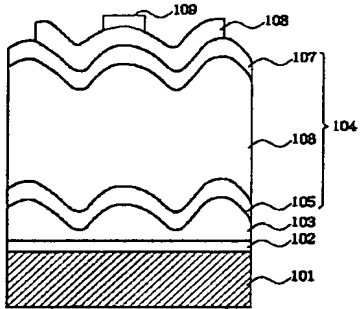
【図19】本発明の光起電力素子を用いた自動車使用例
の等価回路を示す図。

【符号の説明】

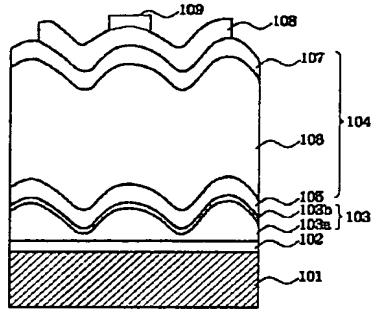
101, 701 基板
102, 702 金属層
103 透明層
103a, 103c, 703a, 703c 第1層領域
103b, 103d, 703b, 703d 第2層領域
105, 705, 709 n型a-Si
106, 710 i型a-Si
706 i型a-SiGe
107, 707, 711 p型 μ c-Si
108, 712 透明電極
109, 713 集電電極
604 金属層堆積室
605 透明層堆積室
605a, 605c 第1層領域堆積室
605b, 605d 第2層領域堆積室
404, 602 基板
601 基板のロール
407, 609, 610, 610a, 610b, 610
c, 610d ターゲット
405, 607, 608, 608a, 608b, 608
c, 608d 基板加熱ヒーター
409 電源
410 ブラズマ
1501 電槽
1502 正極端子
1503 逆流防止ダイオード
1504 負極板
1505 正極板
1506 セバレーター
1507 封口ふた
1508 バッキング
1509 安全弁
1510 蓄電池
1511 光起電力素子
1512 透明電極
1513 集電電極

1701 光起電力素子
1702 光起電力素子
1703 ポリイミド樹脂
1704 基板露出面
1705 銅シート
1706 ポリイミド樹脂
1707 マイラーフィルム
1901 衛星本体
1902 シャフト
1903 展開した状態の光起電力素子
1904 巻きとられている状態の光起電力素子
2001 光起電力素子
2002 光起電力素子
2003 波型板
2004 露出部
2005 銅シート
2006 ポリイミド樹脂
2007 固定用ステンレスの穴
2008 銅シートの穴
2009 PVA樹脂
2010 フッ素樹脂
2101 光起電力素子単体
2102 波型屋根材
2103 釘穴あり直接接続部
2104 釘穴なし直接接続部
2105 光起電力素子
2106 波型屋根材の左端
2107 釘穴
2108 波形下部部分
2201 光起電力素子片
2202 光起電力素子片
2203, 2204 集電電極
2301 車の車体
2302 光起電力素子
2401 左側光起電力素子
2402 右側光起電力素子
2403, 2404 逆流防止ダイオード
2405 蓄電池
2406 換気ファン
2407 換気ファンのスイッチ
2408 感温センサー
2409, 2410 光起電力素子の出力電流を検知す
るセンサー

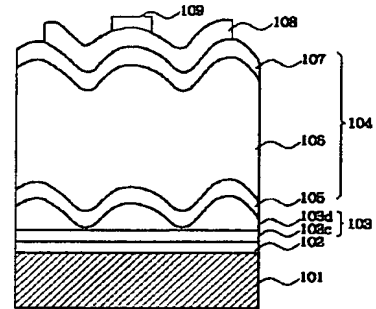
【図1】



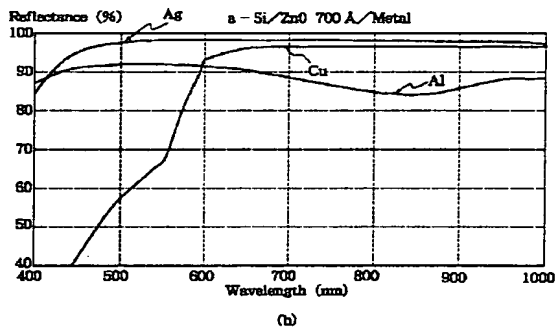
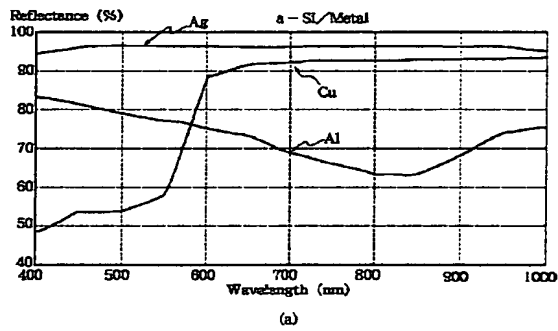
【図2】



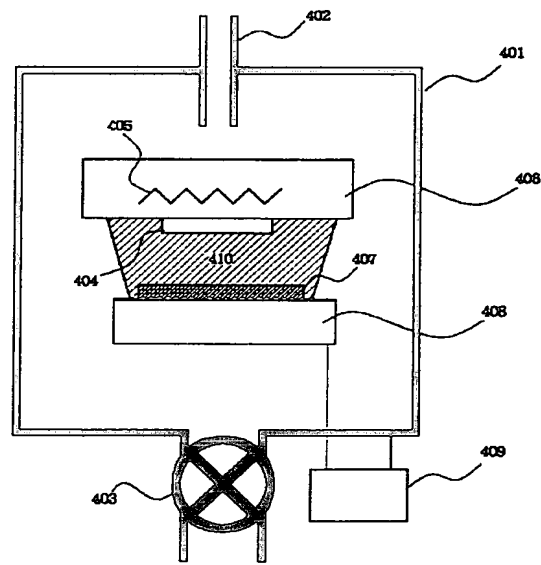
【図3】



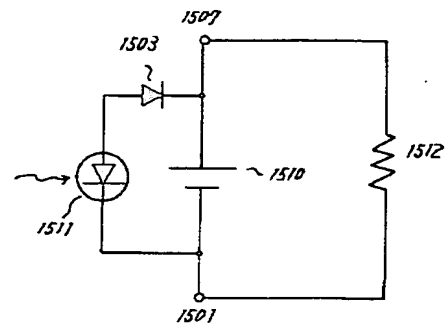
【図4】



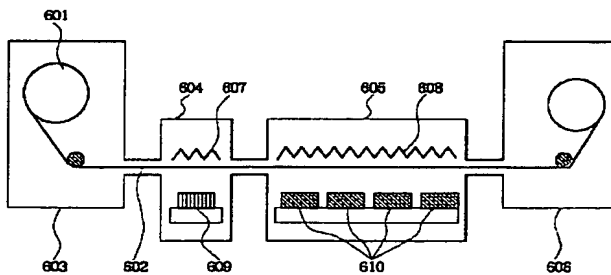
【図6】



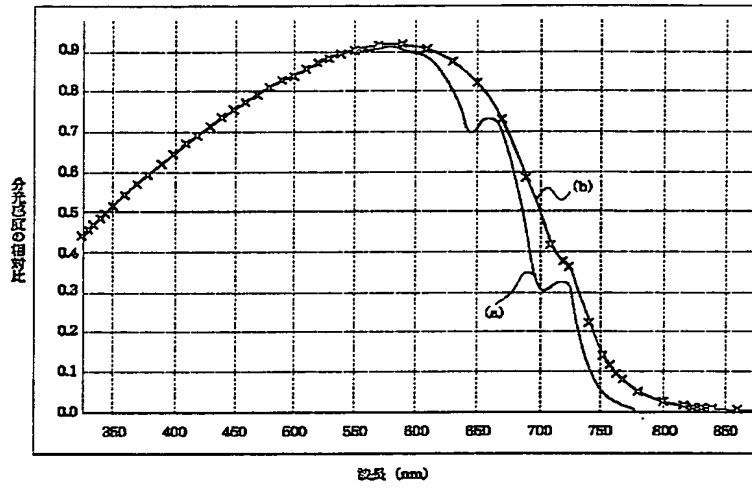
【図12】



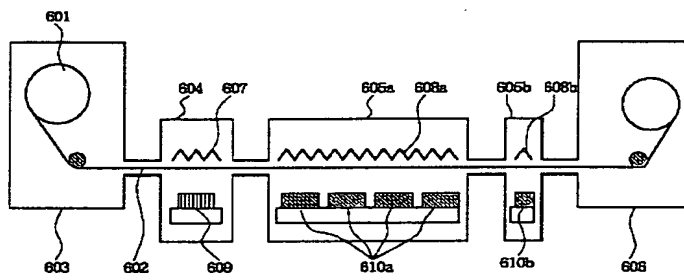
【図7】



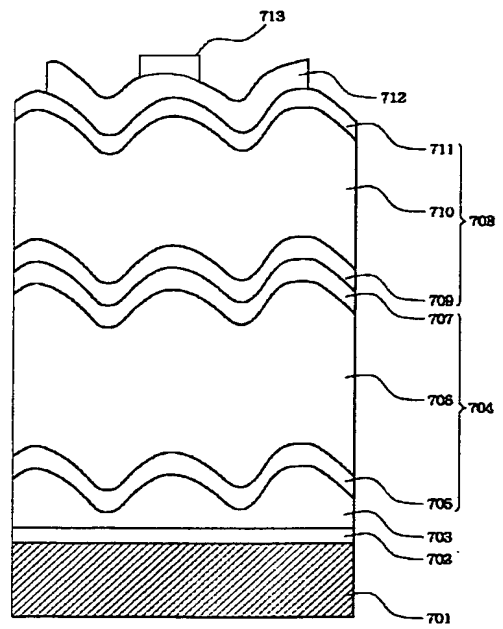
【図5】



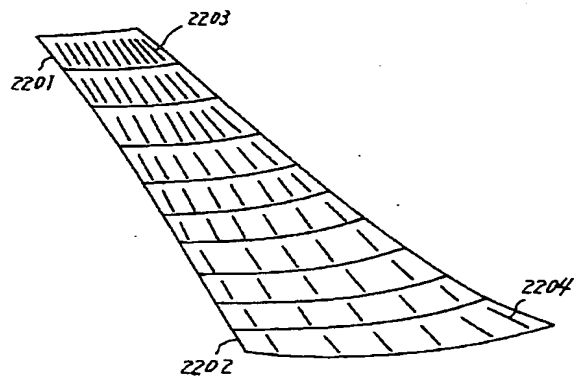
【図8】



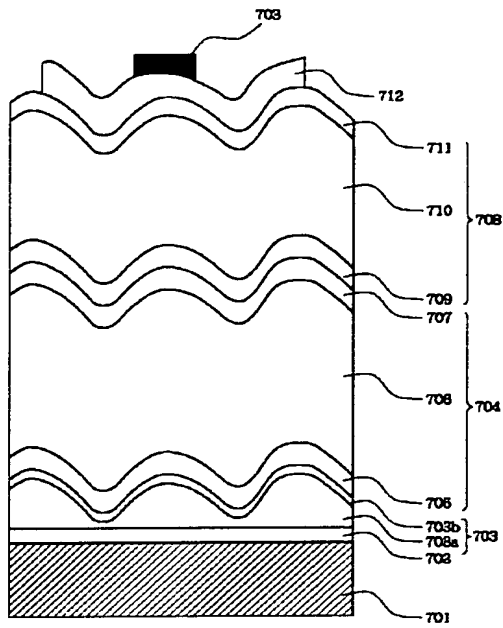
【図9】



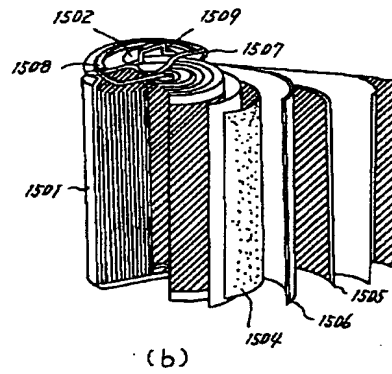
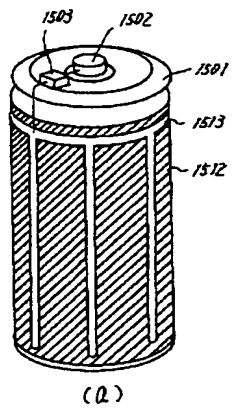
【図17】



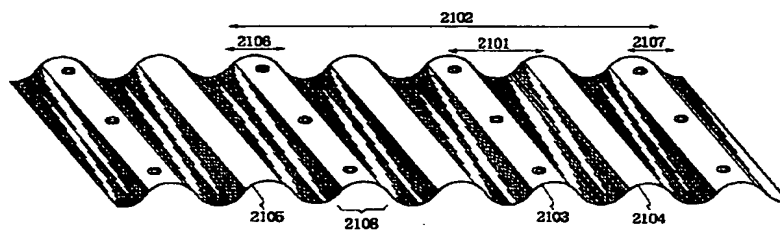
【図10】



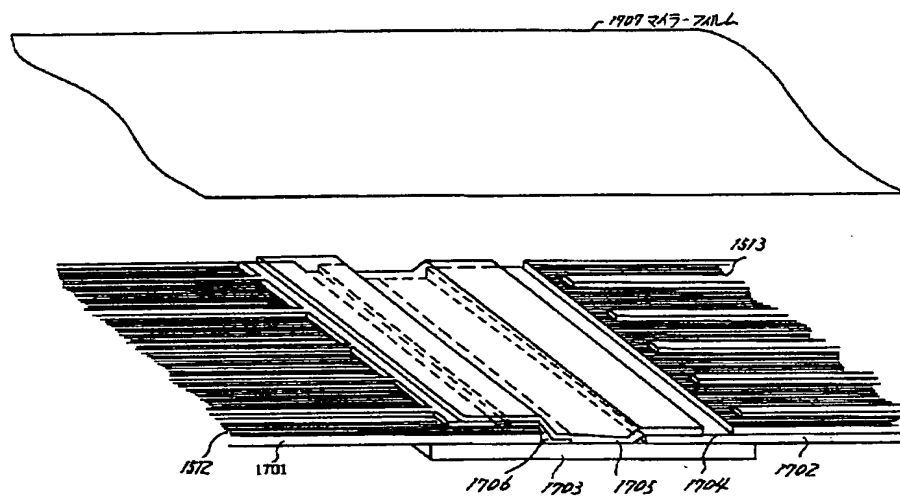
【図11】



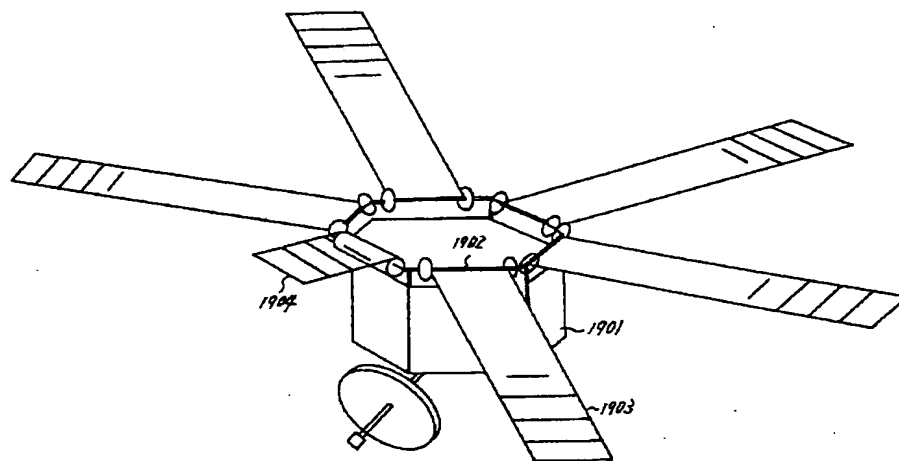
【図16】



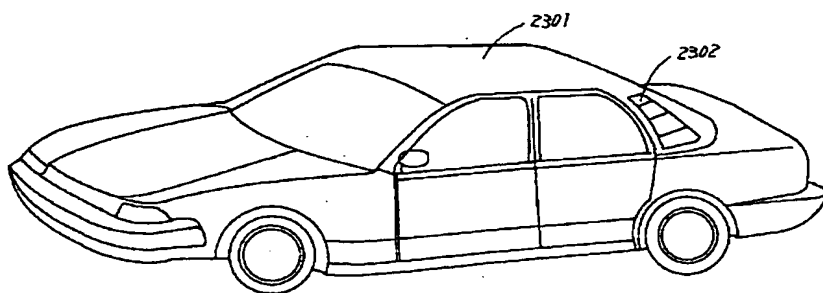
【図13】



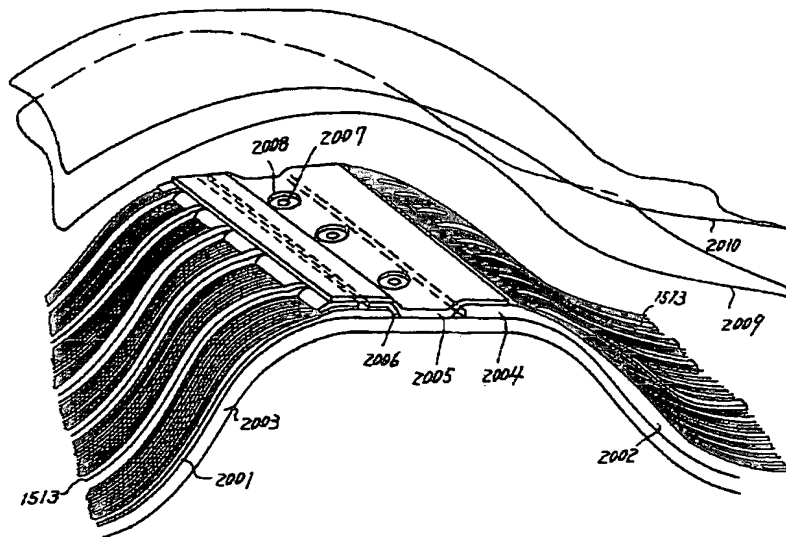
【図14】



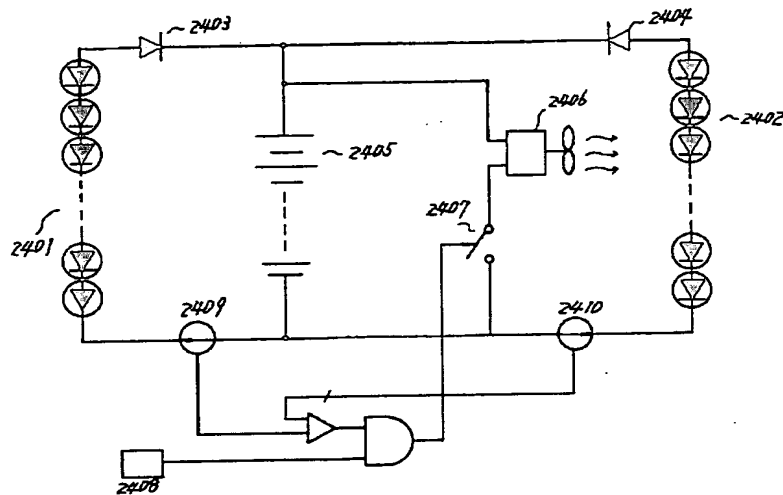
【図18】



【図15】



【図19】



フロントページの続き

(56)参考文献
 特開 平3-99476 (J P, A)
 特開 昭61-216489 (J P, A)
 特開 昭59-201470 (J P, A)
 特開 昭59-224181 (J P, A)
 特開 平1-119073 (J P, A)
 特開 昭62-123781 (J P, A)
 特許2974485 (J P, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)
 H01L 31/04
 H01L 31/042